

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



554701

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/096760 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 319/08, B01J 23/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004344

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2004 (23.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 19 739.7 30. April 2003 (30.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAND, Alexandra [DE/DE]; Auf der Hardt 43, 64291 Darmstadt (DE). QUASCHNING, Veronika [DE/DE]; Gontardstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST FOR THE PRODUCTION OF METHYL MERCAPTAN FROM METHANOL AND HYDROGEN SULFIDE

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON METHYLMERCAPTAN AUS METHANOL UND SCHWEFELWASSERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst for synthesizing methyl mercaptan from hydrogen sulfide and methanol, and a method for producing said methyl mercaptans. The inventive catalyst comprises active aluminum oxide on which alkaline tungstate and ammonium salts are deposited.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Synthese von Methylmercaptan aus Schwefelwasserstoff und Methanol sowie ein Verfahren zur Herstellung der Methylmercaptane. Der Katalysator besteht aus aktivem Aluminiumoxid, auf dem Alkaliwolframat und Ammoniumsalze abgeschieden sind.

WO 2004/096760 A1

Katalysator zur Herstellung von Methylmercaptan aus Methanol und Schwefelwasserstoff

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Herstellung von Methylmercaptan aus Methanol und Schwefelwasserstoff.

10

Methylmercaptan ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Synthese von Methionin, zur Herstellung von Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon oder für die Synthese von Alkansulfonsäuren. Methylmercaptan wird heute überwiegend durch die Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Methanol an einem Katalysator aus Aluminiumoxid in der Gasphase hergestellt. Die Synthese des Methylmercaptans erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C und bei Drucken zwischen 1 und 25 bar.

15

Zur Erhöhung von Aktivität und Selektivität des Aluminiumoxiddkatalysators wird dieser üblicherweise mit Alkaliwolframat dotiert (beispielsweise EP-A-832 878). Mashkina et al. beschreibt, dass Katalysatoren, die saure Zentren an der Oberfläche enthalten, sehr aktiv sind, aber diese liefern jeweils gleiche Ausbeuten an Methylmercaptan und Dimethylsulfid. Katalysatoren, die starke basische Zentren aufweisen, sind weniger aktiv, weisen aber eine höhere Selektivität für Methylmercaptan auf (Mashkina et al., React. Kinet. Catal. Lett. 1987, 407-412). Die Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung wird somit durch die Anwesenheit sowohl basischer als auch saurer Reaktionszentrum erklärt. Das Aluminiumoxid wird aber auch mit anderen Substanzen dotiert, beispielsweise mit Alkalicarbonat (US 5,847,223).

25

Eine Verbesserung von Aktivität und Selektivität erhält man auch durch Erhöhung des Molverhältnisses von Schwefelwasserstoff zu Alkohol. Üblicherweise werden Molverhältnisse zwischen 1 und 10 angewendet. Ein hohes Molverhältnis von 10 bis 30 bedeutet allerdings auch einen hohen Überschuss des Schwefelwasserstoffes im Reaktionsgasgemisch und somit die Notwendigkeit, große Gasmengen im Kreis zu führen.

30

US 2,685,605 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptan durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Methanol an einem Katalysator, bevorzugt an einem Thorium/Bimsstein-Katalysator, wobei zusammen mit dem Schwefelwasserstoff und dem Methanol geringe Mengen Wasser in den Reaktor eingeleitet werden.

35

US 2,647,151 beschreibt die Herstellung von Alkylmercaptanen durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Alkohol an einem Thorium/Bimsstein-Katalysator, worin die

40

Bildung der gewünschten Alkylmercaptane durch Unterdrückung der Bildung von als Nebenprodukten gebildeten organischen Sulfiden erhöht werden soll. Diese Selektivitätserhöhung wird dadurch erreicht, dass geringe Mengen Wasserstoff in den Reaktor geleitet werden.

5

DE-A-101 37 773 lehrt zusammen mit dem Alkohol und Schwefelwasserstoff bei laufender Umsetzung Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators aus Aluminiumoxid und Kaliumwolframat in den Reaktor einzuleiten. Die Sauerstoffzugabe verringert störende Ablagerungen auf dem Katalysator, und es erfolgt eine Regenerierung während des Verfahrens.

10

US 3,935,376 beschreibt ein Verfahren, dessen Verbesserung in einer Optimierung der Temperaturführung liegt, wobei Katalysatorqualitätsverluste und Nebenprodukte minimiert werden. Der Katalysator besteht aus Aluminiumoxid und einem Promotor. Es wird offenbart, dass es bei der Schaffung von mindestens drei Katalysatorzonen möglich ist, die Temperatur im gesamten Bereich bei der optimalen Temperatur zu halten. Die gesamte Menge an Schwefelwasserstoff wird in der ersten Katalysatorzone eingebracht, wobei die Methanolzugabe über die gesamten Katalysatorzonen verteilt werden kann. Das Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Methanol liegt zwischen 1.1 und 2.5.

15

20

In der EP-A-832 878 werden verbesserte Katalysatoren beschrieben, die dadurch erhältlich sind, dass der Kaliumwolframat Promotor in zwei Portionen auf dem aktiven Aluminiumoxid mittels einer speziellen Vorgehensweise abgeschieden wird. Desweiteren werden die Katalysatoren unter reaktionsähnlichen Bedingungen vorsulfidiert.

25

Mashkina et al. (React. Kinet. Catal. Lett. 1988, 159-164) modifizierte die Einsatzform des Promotors, in dem hepta-, dodeca- und meta-Wolframat eingesetzt werden. Darüber hinaus wurden mit Kaliumcarbonat dotiertes Ammoniumwolframat, Kaliumwolframat mit geringem Säurezusatz und/oder mit Zugabe von Siliziumoxid eingesetzt. Das Ergebnis dieser umfangreichen Studie war, dass eine reine Kaliumwolframatdotierung ohne weitere Promotorenzugabe oder Behandlung im Bezug auf die Selektivität zu Methylmercaptan und die Reaktionsrate am geeignetesten war.

30

Gemäß SU 1316127, SU 1608923, RU 2056940 und WO 99/14172 wurde gefunden, dass man eine erhöhte Selektivität erhält bei der Verwendung von Aluminiumboratträgern oder durch Zugabe von Boroxiden zum Wolframatpromotor oder durch ein Promotorengemisch, dass Kaliumaluminat, amorphes Wolframoxid und Natriumoxid und/oder Boroxid enthält.

35

3

Die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren und Verfahrensweisen zur Herstellung von Methylmercaptan sind hinsichtlich der Selektivität und Aktivität bzw. wirtschaftlicher Verfahrensführung noch verbesserungswürdig.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines möglichst aktiven und selektiven Methylmercaptankatalysator, ohne dass eine mehrstufige Katalysatorherstellung, ein Einbringen teurer oder giftiger Aktivmassen oder eine besondere Reaktorfahrweise nötig ist. Desweiteren sollte zur Verminderung des benötigten Energieaufwandes das Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Alkohol nur wenig von 1 abweichen.

- 10 Diese Aufgabe wurde durch einen Katalysator gelöst, der dadurch erhältlich ist, dass auf aktivem Aluminiumoxid als Promotoren Alkaliwolframat und mindestens ein Ammoniumsalz und/oder mindestens eine Protonensäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schweflige Säure, Wolframsäure, Phosphorigen Säure, Hypophosphorigen Säure, Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff aufgebracht werden. Weiterhin wurde gefunden, dass sich Methylmercaptan vorteilhaft unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysator herstellen lässt. Als Alkaliwolframat wird bevorzugt Kaliumwolframat verwendet. Das
- 15 Wolframat wird vorteilhaft mit 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aufgetragen, bevorzugt mit 10 bis 16 Gew.-%.

- Es werden bevorzugt Ammoniumsalze verwendet. Als Ammoniumsalze kommen besonders Sulfate, Phosphate, Sulfide, Wolframate, Molybdate, Sulfite, Peroxodisulfate, Phosphite, Hypophosphite, Halogenide und Carbonate in Betracht. Bevorzugt sind Sulfate, Phosphate, Sulfide, Wolframate, Molybdate, Sulfite, Peroxodisulfate, Phosphite und Hypophosphite. Besonders bevorzugt sind schwefel- oder phosphorhaltige Salze sowie Wolframat-salze. Gemische der Ammoniumsalze kommen ebenfalls in Betracht. Vorteilhaft werden 0,01 bis 15 Gew.-% Ammoniumsalze bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aufgebracht, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%.

- Anstatt der Ammoniumsalze oder im Gemisch mit diesen Salzen ist auch insbesondere ein Einsatz von Protonensäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schweflige Säure, Wolframsäure, Phosphorigen Säure und Hypo-phosphorigen Säure denkbar. Besonders bevorzugt sind schwefel- oder phosphorhaltige Protonensäuren.

- Dieser Katalysator ist erfindungsgemäß dadurch erhältlich, in dem das aktivierte Aluminiumoxid mit dem Promotorengemisch enthaltend Alkaliwolframat und Ammoniumsalze getränkt wird oder in dem dieses Promotorengemisch auf den Aluminiumoxidkatalysator aufgetragen wird.

- 5 talysator aufgesprüht wird. Das Tränken kann auf Wasseraufnahme, d.h. die Menge der Lösung entspricht dem Porenvolumen des Trägers, oder durch Überschusstränkung, d.h. das Lösungsvolumen ist größer als das Porenvolumen, erfolgen. Das Alkaliwolframat kann ebenso vor dem Aufbringen durch Umsetzung von Wolframsalzen, wie beispielsweise Ammoniumwolframat, Ammonium-meta-wolframat, oder Ammonium-parawolframat, jeweils in Form der Hydrate, oder Wolframsäure mit beispielsweise Kalilauge oder Natronlauge hergestellt werden. Abschließend wird der Katalysator an Luft bzw. in Gegenwart von Sauerstoff calciniert, z. B. bei 400 bis 500°C.
- 10 Die Herstellung ist somit ein einfaches Einstufenverfahren. Gegebenenfalls kann das Aluminiumoxid vor dem Aufbringen der Promotoren für die Dauer von 1 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden, bei einer Temperatur von 300 bis 600°C, bevorzugt 400 bis 500°C calciniert werden.
- 15 Der erhaltenen Katalysator weist vorteilhaft einen pH-Wert von weniger als 9,8 auf, insbesondere weist der Katalysator einen pH-Wert von 5 bis 9,7 auf. Die pH-Wert-Messung erfolgt, indem von dem zu untersuchenden Katalysator eine 10 %ige wässrige Suspension hergestellt wird. Diese Probe wird eine Minute geschüttelt, 5 Minuten stehen gelassen und anschließend wird von der Suspension der pH-Wert per Elektrode
- 20 gemessen.
- Dieser Katalysator führt gegenüber den aus dem Stand der Technik beschriebenen zu einer höheren Aktivität und Selektivität des fertigen Katalysators insbesondere bei niedrigem Molverhältnis von 3 bis 1 von Schwefelwasserstoff zu Methanol.
- 25 Als Aluminiumoxid für diesen Katalysator wird vorteilhaft sogenanntes aktives Aluminiumoxid eingesetzt. Dieses Material weist hohe spezifische Oberflächen zwischen etwa 10 und 400 m²/g auf und besteht hauptsächlich aus Oxiden der Übergangsreihe der kristallographischen Phasen des Aluminiumoxids (siehe zum Beispiel Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry von 1985, Vol. A1, Seiten 561 – 562). Zu diesen Übergangsoxiden gehören χ -, κ -, γ -, δ -, η -, θ -Aluminiumoxid. Aktives Aluminiumoxid wird kommerziell für katalytische Anwendungen in verschiedenen Qualitäten und Lieferformen angeboten. Gut geeignet ist γ -Aluminiumoxid beispielsweise in granulierter oder stranggepresster Form. Vorteilhaft wird Aluminiumoxid mit Strangdurchmessern
- 30 von 1 bis 5 mm verwendet. Die spezifische Oberfläche liegt vorzugsweise bei 150 bis 400 m²/g. Das Gesamtporenvolumen liegt zwischen 0,3 und 1,0 ml/g. Die Schüttdichte befindet sich im Bereich von 300 bis 1000 g/l.
- 35 Der Katalysator kann gegebenenfalls vor dem Einsatz bei der Methylmercaptansynthese unter reaktionsähnlichen Bedingungen vorsulfidiert werden. Hierzu wird ein Schwe-
- 40

felwasserstoffstrom bei einer Temperatur von 200 bis 450°C und einem Druck von 1 bis 25 bar für die Dauer von 0,5 bis 100 Stunden über die Katalysatorpartikel geleitet.

5 Das molare Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Methanol beträgt bei der Methylmercaptansynthese im allgemeinen 1 zu 1 bis 10 zu 1, bevorzugt 1 zu 1 bis 2 zu 1. Dabei sind in den angegebenen molaren Verhältnissen sowohl die Anteile von frisch zugegebenem Schwefelwasserstoff und Methanol als auch die Anteile von recycliertem Schwefelwasserstoff und Methanol enthalten.

10 Der Katalysator wird im Reaktor vorteilhaft in Form von festen Partikel mit einem Durchmesser von 1 bis 5 mm, beispielsweise 4 mm, eingesetzt.

Der Reaktorfeed kann neben Schwefelwasserstoff und Alkohol Sauerstoff, Wasser oder Wasserstoff und des weiteren ein Inertgas oder eine Mischung von Inertgasen
15 enthalten. Im allgemeinen enthält der Reaktorfeed 0 bis 30 mol, bevorzugt 5 bis 30 mol Inertgas pro mol Alkohol. Geeignete Inertgase sind z.B. Stickstoff, Methan, Ethan, Propan, Butan und/oder Kohlendioxid. Durch eine Sauerstoffzugabe können störende Ablagerungen auf dem Katalysator vermieden werden. Es kann somit eine Regenerierung des Katalysators während des Verfahrens erfolgen. Die Sauerstoffkonzentration kann
20 in dem Verfahren im allgemeinen < 2,5 Gew.-% bezogen auf die Menge des Reaktorfeeds betragen und liegt somit weit unterhalb der Explosionsgrenzen. Bevorzugt kann die Sauerstoffkonzentration 10 ppm bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 ppm bis 500 ppm, betragen. Der Sauerstoff kann dem Reaktor in verschiedener Form zugeführt werden. Es ist möglich, reinen Sauerstoff einzusetzen, gegebenenfalls im Ge-
25 misch mit Inertgas. Überlicherweise wird der Sauerstoff in Form von Luft zugesetzt. Der Reaktorfeed kann weiterhin rückgeführte schwefelhaltige Komponenten enthalten, die vom erzeugten Methylmercaptan abgetrennt wurden (wie beispielsweise in DE-A-1768826 beschrieben).

30 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptanen durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Methanol an einem Katalysator wird im allgemeinen als Gasphasenreaktion in einem Rohrreaktor durchgeführt. Es können auch mehrere Rohrreaktoren hintereinander geschaltet verwendet werden. Im allgemeinen werden Methanol und Schwefelwasserstoff auf eine Temperatur geheizt, die hoch ge-
35 genug ist, dass sowohl Methanol als auch Methylmercaptan in der Dampfphase vorliegen, die jedoch unter der Zersetzungstemperatur des Methylmercaptans liegt. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen zwischen 250 und 500°C, bevorzugt zwischen 300 und 450°C durchgeführt. Die genaue Reaktionstemperatur ist unter anderem abhängig vom Reaktionsdruck und dem eingesetzten Katalysator.
40

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck von 1 bis 25 bar durchgeführt. Selbstverständlich wird der Druck nicht so hoch gewählt, dass der Reaktorfeed bzw. das Methylmercaptan kondensiert. Bevorzugt beträgt der Druck in dem erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 10 bar. Aus Gründen eines verminderten Emissionsrisikos kann er auf 1 bis 3 bar eingestellt werden, bevorzugt annähernd drucklos.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen kontinuierlich durchgeführt. Die Aufarbeitung des erhaltenen Methylmercaptans erfolgt dabei nach dem Fachmann bekannten Methoden.

Die WHSV (Weight hourly space velocity = Gewichte Edukte / Gewicht Katalysator pro Rohr und Stunde) beträgt im allgemeinen $0,1$ bis 10 h^{-1} , bevorzugt $0,1$ bis 5 h^{-1} , besonders bevorzugt $0,5$ bis 2 h^{-1} .

Der Umsatz beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 80 bis 100%, bevorzugt 95 bis 100%, bezogen auf die Menge der im molaren Unterschuss eingesetzten Komponente (also bezogen auf Methanol in der Methylmercaptansynthese). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Methylmercaptan-Selektivität von 80 bis 100% erreicht werden.

Beispiele:

Beispiel 1: Herstellung des Vergleichskatalysator (14 Gew.-% K_2WO_4 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
203 g Ammonium-meta-wolframat-hydrat wurden in 0,385 l Wasser gelöst, dann wurden 182 g einer 48 %igen Kalilauge zugegeben und anschließend auf ein Volumen entsprechend der Wasseraufnahme des Trägers aufgefüllt. Diese 1,048 l Imprägnierlösung wurde gleichmäßig auf 1,588 kg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Stränge aufgesprüht. Abschließend wurde der Katalysator 2 h im Umluftofen bei 450°C calciniert.

Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators aus Aluminiumoxid, Kaliumwolframat und Ammoniumsalzen

Beispiel 2: Ammoniumphosphat
72,3 g Ammonium-meta-wolframat-hydrat wurden in 0,150 l Wasser gelöst, dann wurden 29,7 g Kaliumhydroxid und 88,3 g Ammoniumphosphat-Trihydrat zugegeben. Diese Lösung wurde auf ein der Wasseraufnahme des Trägers entsprechendes Volumen aufgefüllt. Die Tränklösung wurde gleichmäßig auf 500 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Stränge aufgegeben und der Katalysator wurde abschließend 2 h im Umluftofen bei 450°C calciniert.

Beispiel 3: Ammoniumsulfat

Analog zu Beispiel 2 wurde eine wässrige Lösung aus Ammonium-meta-wolframat-hydrat, Kaliumhydroxid und 30,9 g Ammoniumsulfat hergestellt, auf 500 g γ -Al₂O₃ Stränge aufgegeben und der Katalysator abschließend 2 h im Umluftofen bei 450°C calciniert.

Beispiel 4: Ammoniumsulfid

Analog zu Beispiel 2 wurde eine wässrige Lösung aus Ammonium-meta-wolframat-hydrat, Kaliumhydroxid und 36,1 g Ammoniumsulfid hergestellt, auf 500 g γ -Al₂O₃ Stränge aufgegeben und der Katalysator abschließend 2 h im Umluftofen bei 450°C calciniert.

Charakterisierung der Katalysatoren

Katalysator	Promotoren		S _{BET} [m ² /g]	pH-Wert	Chem. Analyse [Gew.-%]
	Art	Menge [Gew.-%]			
Vgl.-Bsp. 1	-	-	221	9,8	-
Bsp. 2	Ammoniumphosphat	5 % P ₂ O ₅	162	7,9	P: 2,2
Bsp. 3	Ammoniumsulfat	5 % (NH ₄) ₂ SO ₄	190	6,0	S: 1,1
Bsp. 4	Ammoniumsulfid	3 % (NH ₄) ₂ S	189	8,2	S: 0,4

pH-Wert-Messung: Von dem zu untersuchenden Katalysator wurde eine 10 %ige wässrige Suspension hergestellt. Die Probe wurde eine Minute geschüttelt, 5 Minuten stehen gelassen und anschließend wurde von der Suspension der pH-Wert per Elektrode gemessen.

S_{BET}-Messung: DIN 66131

Performancetest:

Der MeSH-Reaktor (600 mm lang, 25 mm Durchmesser) wurde mit 280 g Katalysatorsträngen gefüllt. Bei einer Temperatur von 390°C (Reaktormitte) und einem Druck von 1,1 bar wurden 48 g/h (1,5 mol) gasförmiges Methanol und 64 g/h (1,9 mol) Schwefelwasserstoff in den Rohrreaktor eingespeist. Die Gaszusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt.

Beispiel	Hot-spot-Temp. [°C]	Zersetzungs- produkte [GC-Fl.%]	Selektivität [%]	MeOH-Umsatz [%]	MeSH- Ausbeute [%]
Vgl.-Bsp. 1	432	1,10	83,8	97,7	81,9
Bsp. 2	440	1,78	89	99	89
Bsp. 3	440	1,44	89	97	87
Bsp. 4	443	1,38	88	97	86

Patentansprüche

1. Katalysator für die Synthese von Methylmercaptan, erhältlich aus Aluminiumoxid,
Alkaliwolframat und mindestens einem Ammoniumsalz und/oder mindestens
5 einer Protonensäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure,
Phosphorsäure, Schweflige Säure, Wolframsäure, Phosphorigen Säure, Hypo-
phosphorigen Säure, Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff.
2. Katalysator nach Anspruch 1, erhältlich aus Aluminiumoxid, Alkaliwolframat und
10 mindestens einem Ammoniumsalz.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Alkaliwolframat ein Kaliumwolfra-
mat verwendet wird.
- 15 4. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Ammoniumsalze Sulfate, Phos-
phate, Sulfide, Wolframate, Molybdate, Sulfite, Peroxodisulfate, Phosphite und
Hypophosphite verwendet werden.
- 20 5. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Ammoniumsalze schwefel- oder
phosphorhaltige Salze oder Wolframat-salze verwendet werden.
- 25 6. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei Alkaliwolframate mit 10 bis
16 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aufgetragen wer-
den.
7. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei Ammoniumsalze mit 0,01 bis
15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators aufgetragen wer-
den.
- 30 8. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieser einen
pH-Wert kleiner als 9,8 aufweist.
9. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dieser einen
35 pH-Wert im Bereich von 5 bis 9,7 aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptanen durch Umsetzung von Metha-
nol mit Schwefelwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysa-
tor nach den Ansprüchen 1 bis 9 verwendet.

10

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung von Methylmercaptanen Schwefelwasserstoff und Methanol in einem molaren Verhältnis von 1 zu 1 bis 2 zu 1 eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C319/08 B01J23/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 852 219 A (HOFEN WILLI ET AL) 22 December 1998 (1998-12-22) claims 1,7,8,12; example 1; table 2	1-11
X	MASHKINA A V ET AL: "ACTIVITY OF TUNGSTATE CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF METHYL - MERCAPTANE FROM METHANOL AND HYDROGEN SULFIDE" REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 36, no. 1, 1988, pages 159-164, XP002063476 ISSN: 0133-1736 cited in the application the whole document page 160, line 6 - line 9 examples 2-7,9; table 1	1-11

---/---

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2004

Date of mailing of the international search report

09/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004344

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 874 630 A (SAVIDAKIS MICHAEL C ET AL) 23 February 1999 (1999-02-23) claims 1,11,12; example 21 -----	
A	US 5 847 223 A (TAMBURRO FRANCOIS ET AL) 8 December 1998 (1998-12-08) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004344

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5852219	A	22-12-1998	DE 19639584 A1	23-04-1998
			BR 9704898 A	27-10-1998
			CN 1178137 A ,B	08-04-1998
			DE 59705162 D1	06-12-2001
			EP 0832687 A2	01-04-1998
			ES 2166029 T3	01-04-2002
			JP 10109031 A	28-04-1998
			RU 2191069 C2	20-10-2002
US 5874630	A	23-02-1999	BE 1012449 A3	07-11-2000
			FR 2773367 A1	09-07-1999
US 5847223	A	08-12-1998	FR 2735773 A1	27-12-1996
			AT 202085 T	15-06-2001
			CN 1141915 A ,B	05-02-1997
			DE 69613276 D1	19-07-2001
			DE 69613276 T2	20-09-2001
			DK 749961 T3	03-09-2001
			EA 960033 A2	31-12-1996
			EP 0749961 A1	27-12-1996
			ES 2158258 T3	01-09-2001
			GR 3036037 T3	28-09-2001
			JP 2963396 B2	18-10-1999
			JP 9012535 A	14-01-1997
			PT 749961 T	31-10-2001
			SG 40879 A1	14-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004344

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C319/08 B01J23/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 852 219 A (HOFEN WILLI ET AL) 22. Dezember 1998 (1998-12-22) Ansprüche 1,7,8,12; Beispiel 1; Tabelle 2	1-11
X	MASHKINA A V ET AL: "ACTIVITY OF TUNGSTATE CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF METHYL - MERCAPTANE FROM METHANOL AND HYDROGEN SULFIDE" REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 36, Nr. 1, 1988, Seiten 159-164, XP002063476 ISSN: 0133-1736 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Seite 160, Zeile 6 - Zeile 9 Beispiele 2-7,9; Tabelle 1	1-11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Holzwarth, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004344

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 5 874 630 A (SAVIDAKIS MICHAEL C ET AL) 23. Februar 1999 (1999-02-23) Ansprüche 1,11,12; Beispiel 21 -----	
A	US 5 847 223 A (TAMBURRO FRANCOIS ET AL) 8. Dezember 1998 (1998-12-08) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004344

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5852219	A	22-12-1998	DE 19639584 A1 23-04-1998
			BR 9704898 A 27-10-1998
			CN 1178137 A ,B 08-04-1998
			DE 59705162 D1 06-12-2001
			EP 0832687 A2 01-04-1998
			ES 2166029 T3 01-04-2002
			JP 10109031 A 28-04-1998
			RU 2191069 C2 20-10-2002
US 5874630	A	23-02-1999	BE 1012449 A3 07-11-2000
			FR 2773367 A1 09-07-1999
US 5847223	A	08-12-1998	FR 2735773 A1 27-12-1996
			AT 202085 T 15-06-2001
			CN 1141915 A ,B 05-02-1997
			DE 69613276 D1 19-07-2001
			DE 69613276 T2 20-09-2001
			DK 749961 T3 03-09-2001
			EA 960033 A2 31-12-1996
			EP 0749961 A1 27-12-1996
			ES 2158258 T3 01-09-2001
			GR 3036037 T3 28-09-2001
			JP 2963396 B2 18-10-1999
			JP 9012535 A 14-01-1997
			PT 749961 T 31-10-2001
			SG 40879 A1 14-06-1997